

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成 17 年 12 月 22 日 (2005.12.22)

【公表番号】特表 2005-509685 (P2005-509685A)

【公表日】平成 17 年 4 月 14 日 (2005.4.14)

【年通号数】公開・登録公報 2005-015

【出願番号】特願 2003-545667 (P2003-545667)

【国際特許分類第 7 版】

C 0 7 F 9/53

C 0 7 F 9/58

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 10/00

【F I】

C 0 7 F 9/53

C 0 7 F 9/58 B

C 0 8 F 2/46

C 0 8 F 10/00 5 1 0

【手続補正書】

【提出日】平成 16 年 7 月 21 日 (2004.7.21)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

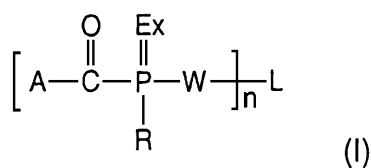
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 I :

【化 1】



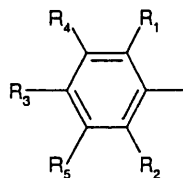
〔式中、

E は、O 又は S であり、x は、0 又は 1 であり、

A は、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントラシル、又は O、S 若しくは N を含む五若しくは六員複素環であり（ここで、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントラシル、あるいは O、S 若しくは N を含む五若しくは六員ヘテロシクリル環は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁ ~ C₄ アルキル若しくは C₁ ~ C₄ アルコキシで置換されている）；あるいは

A は、基：

【化 2】



(式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 又はハロゲンであり、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 若しくはハロゲンであるか、又は基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 若しくは R_5 のうち二つは、一緒になって、 O 、 S 又は NR_{14} で中断され得る $C_2 \sim C_{12}$ アルキレンを形成する) で示される基であり、

R は、非置換であるか、又は $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルキル、 $C_3 \sim C_{24}$ シクロアルケニル、フェニル、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ 、 $OC(O)R_{11}$ 、 $OC(O)OR_{11}$ 、 $N(R_{14})C(O)N(R_{14})$ 、 $OC(O)NR_{14}$ 、 $N(R_{14})C(O)OR_{11}$ 、ハロゲン、 OR_{11} 、 SR_{11} 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ で置換された $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；

不連続の O 、 S 又は NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、 OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 、 CN 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 若しくは $C(O)N(R_{14})_2$ で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル；

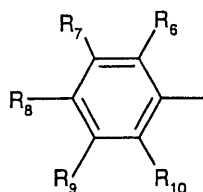
非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルケニル；

非中断であるか、又は不連続の O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_5 \sim C_{24}$ シクロアルケニル；非置換であるか、又はアリール基において $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ若しくはハロゲンで置換された $C_7 \sim C_{24}$ アリールアルキル；

非中断であるか、又は O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_4 \sim C_{24}$ シクロアルキル； $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルキル、又は $C_8 \sim C_{24}$ アリールシクロアルケニルであり；あるいは

R は、式：

【化 3】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；不連続の O 、 S 又は NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OH 、 SH で置換された $C_2 \sim C_{24}$ アルキル； SR_{11} 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ 、 OR_{11} 、フェニル、又はハロゲンである)

で示される基であり、

W は、 $-CO-O-$ 又は $-CO-N(R_{15})-$ であり、

L は、2、3 若しくは 4 価の結合基であり、

n は、2、3 又は 4 の数であり、

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は O 若しくは S で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{12} 及び R_{13} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって、非中断であるか、又は O、S 若しくは NR_{14} で中断された $C_3 \sim C_5$ アルキレンであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続の O 若しくは S で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

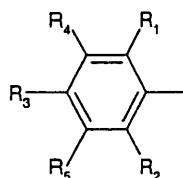
R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 回以上置換されたフェニルである]

で示される化合物。

【請求項 2】

A が、基：

【化 4】



であって、

E が、O 又は S であり、x が、0 又は 1 であり、

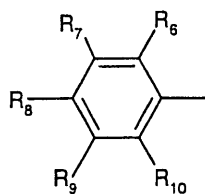
R_1 及び R_2 が、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 若しくはハロゲンであり；

R_3 、 R_4 及び R_5 が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_{11} 若しくはハロゲンであり；

R が、非置換であるか、又はフェニル、 CN 、 OR_{11} 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ で置換された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル；不連続の O で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又はフェニル、 CN 、 OR_{11} 、 $C(O)R_{11}$ 、 $C(O)OR_{11}$ 、 $C(O)N(R_{14})_2$ で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキル；非中断であるか、又は不連続の O で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル；ベンジル；非中断であるか、又は O、S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、又は OR_{11} 、 SR_{11} 、 $N(R_{12})(R_{13})$ 若しくは $C_1 \sim C_{12}$ アルキルで置換された $C_4 \sim C_8$ シクロアルキル； $C_8 \sim C_{12}$ アリールシクロアルキルであるか、あるいは

R が、式：

【化 5】



(式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 OR_{11} 、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり、

W が、 $-CO-O-$ 又は $-CO-N(R_{15})$ であり、

L が、2又は3価の結合基であり、

n が、2又は3の数であり、

R_{11} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_6$ シクロアルキル、フェニル又はベンジルであり、

R_{12} 及び R_{13} が、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、フェニル、ベンジル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであるか；あるいは R_{12} 及び R_{13} が、一緒になって、ピペリジノ、モルホリノ又はピペラジノであり；

R_{14} が、水素、フェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続のO原子で1回以上中断され、かつ非置換であるか、OH若しくはSHで置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり；

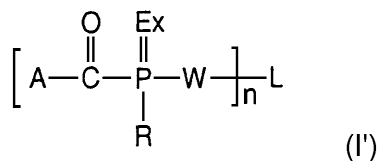
R_{15} が、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで1回以上置換されたフェニルである、

請求項1記載の式Iの化合物。

【請求項3】

式I'：

【化 6】



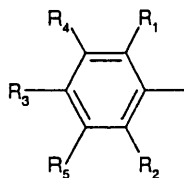
〔式中、

E は0であり、 x は0又は1であり；

A は、シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントラシル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環であり(ここで、該基シクロペンチル、シクロヘキシル、ナフチル、ピフェニリル、アントラシル、又はO、S若しくはNを含む五若しくは六員複素環は、非置換であるか、若しくはハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ アルキル若しくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシで置換されている)；あるいは

A が、基：

【化 7】



(式中、

R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、 CF_3 又はハロゲンであり；

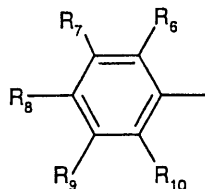
R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、又はハロゲンであり；

基 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 又は R_5 のうち二つは、一緒になって、 O 、 S 又は NR_{14} で中断され得る C_{12} アルキレンを形成する)

で示される基であり、

R が、式：

【化 8】



(式中、

R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{24}$ アルキル；

不連続な O 、 S 若しくは NR_{14} で 1 回以上中断されており、かつ非置換であるか、 OH 、 SH 、 SR_{11} 若しくは $N(R_{12})(R_{13})$ で置換されていた $C_2 \sim C_{24}$ アルキル、 OR_{11} 、フェニル又はハロゲンである)

で示される基であり；

W は結合であり；

L は 2、3 又は 4 価の結合基であり；

n は 2、3 又は 4 の数であり；

R_{11} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_2 \sim C_{20}$ アルケニル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は O 若しくは S で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであり、

R_{12} 及び R_{13} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル、非置換であるか、若しくは一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、ベンジル、又は不連続の O 原子で 1 回以上中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{20}$ アルキルであるか、あるいは R_{12} 及び R_{13} は、一緒になって、非中断であるか、又は O 、 S 若しくは NR_{14} で中断された $C_3 \sim C_5$ アルキレンであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は非中断であるか、若しくは不連続の O 若しくは S で中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{14} は、水素、非置換であるか、一つ以上の $C_1 \sim C_4$ アルキルで置換されたフェニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、又は不連続の O 若しくは S で中断され、かつ非置換であるか、 OH 若しくは SH で置換された $C_2 \sim C_{12}$ アルキルであり、

R_{15} は、水素、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル、非置換であるか、又は $C_1 \sim C_4$ アルキルで 1 回以上置換されたフェニルである)

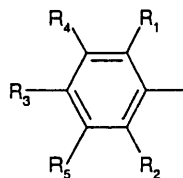
で示される化合物。

【請求項 4】

E が O であり、 x が 1 であり；

A が、基：

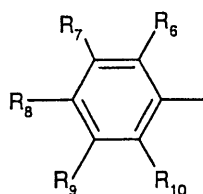
【化 9】



〔式中、 R_1 及び R_2 は、互いに独立して、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、 CF_3 又は Cl であり； R_3 、 R_4 及び R_5 は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ又は Cl である〕であり；

R が、式：

【化 10】



〔式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及び R_{10} は、互いに独立して、水素、 $C_1 \sim C_4$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、フェニル又は Cl である〕で示される基であり；

W が結合であり；

L が2価の結合基であり；

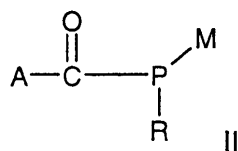
n が2の数である、

請求項3記載の式I'の化合物。

【請求項5】

式II：

【化 11】



〔式中、 A 及び B は、請求項1に定義のとおりであり、 M は Li 、 Na 又は K 、好ましくは Li である〕

で示される化合物を、結合化合物

$Hal - L - [Hal]_m$ 又は $Hal - W - L - [W - Hal]_m$

〔式中、 L および W は、請求項1又は3に定義のとおりであり、 m は1、2又は3である〕と反応させ、対応するホスフィン（ $x = 0$ である、式Iの化合物である）を酸化することによる、式IおよびI'の化合物の調製法。

【請求項6】

（a）エチレン性不飽和光重合性化合物の少なくとも1種類と、

（b）光開始剤として、式I又はI'で示される化合物の少なくとも1種類と、

を含む光硬化性組成物。

【請求項7】

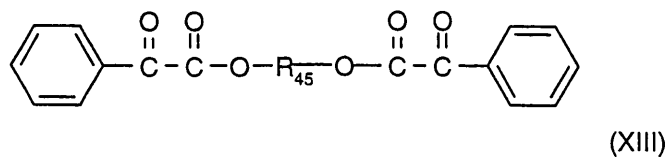
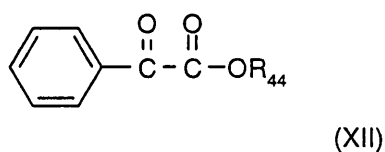
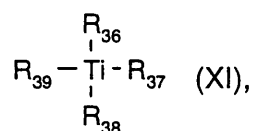
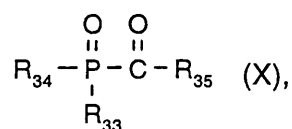
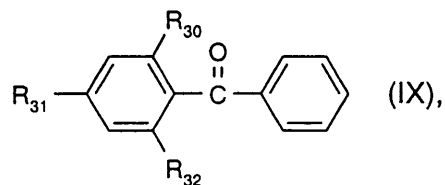
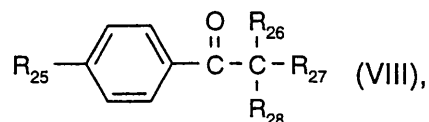
成分（a）及び（b）に加えて、さらなる光開始剤（c）、又はさらなる添加剤（d）

を含む、請求項 6 記載の光硬化性組成物。

【請求項 8】

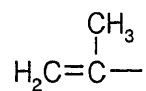
さらなる光開始剤 (c) として、式 VIII、IX、X、XI、XII、XIII：

【化 1 2】



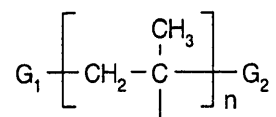
〔式中、 R_{25} は、水素、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルコキシ、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{O}$ 、 R_{29} 、モルホリノ、 SCH_3 、基：

【化 1 3】



又は基：

【化 1 4】



であり；

n は、2 ~ 10 の値を有し、

G₁ 及び G₂ は、互いに独立して、ポリマー単位の末端基、特に水素又は C H₃ であり；

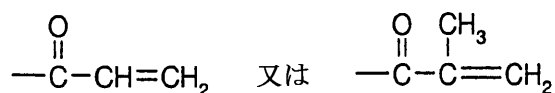
R₂₆ は、ヒドロキシル、C₁ ~ C₁₆ アルコキシ、モルホリノ、ジメチルアミノ又は - O (C H₂ C H₂ O)_m - C₁ ~ C₁₆ アルキルであり；

R₂₇ 及び R₂₈ は、互いに独立して、水素、C₁ ~ C₆ アルキル、フェニル、ベンジル、C₁ ~ C₁₆ アルコキシ若しくは - O (C H₂ C H₂ O)_m - C₁ ~ C₁₆ アルキルであるか、又は R₂₇ 及び R₂₈ は、それらが結合している炭素原子と一緒にあって、シクロヘキシル環を形成し、ここで、R₂₆、R₂₇ 及び R₂₈ は、同時にすべてが C₁ ~ C₁₆ アルコキシ又は - O (C H₂ C H₂ O)_m - C₁ ~ C₁₆ アルキルではなく、

m は、1 ~ 20 の数であり；

R₂₉ は、水素、

【化 15】



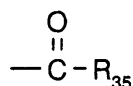
であり；

R₃₀ 及び R₃₂ は、互いに独立して、水素又はメチルであり；

R₃₁ は、水素、メチル又はフェニルチオ（ここで、フェニルチオ基のフェニル環は、非置換であるか、又は 4 - 、2 - 、2 , 4 - 若しくは 2 , 4 , 6 - 位が C₁ ~ C₄ アルキルで置換されている）であり；

R₃₃ 及び R₃₄ は、互いに独立して、C₁ ~ C₂₀ アルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁ ~ C₁₂ アルキル若しくは C₁ ~ C₁₂ アルコキシで置換されている）であるか、あるいは R₃₃ は、S 又は N を含む五若しくは六員複素環であるか、あるいは

【化 16】



であり；

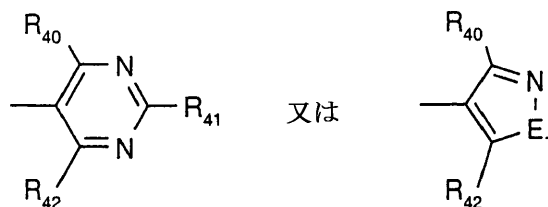
R₃₅ は、シクロヘキシル、シクロペンチル、フェニル、ナフチル又はビフェニル（ここで、これらの基は、非置換であるか、又はハロゲン、C₁ ~ C₄ アルキル若しくは C₁ ~ C₁₂ アルコキシで置換されている）であるか、あるいは R₃₅ は、S 又は N を含む五若しくは六員複素環であり；

R₃₆ 及び R₃₇ は、互いに独立して、非置換シクロペンタジエニル、又は C₁ ~ C₁₈ アルキル、C₁ ~ C₁₈ アルコキシ、シクロペンチル、シクロヘキシル若しくはハロゲンで 1、2 若しくは 3 回置換されたシクロペンタジエニルであり；

R₃₈ 及び R₃₉ は、互いに独立して、チタン - 炭素結合に対する二つのオルト位のうち少なくとも一つがフッ素原子又は C F₃ で置換されており、かつ芳香環が、非置換ピロリニル、又は一つ若しくは二つの C₁ ~ C₁₂ アルキル、ジ (C₁ ~ C₁₂ アルキル) アミノメチル、モルホリノメチル、C₂ ~ C₄ アルケニル、メトキシメチル、エトキシメチル、トリメチルシリル、ホルミル、メトキシ若しくはフェニルで置換されたピロリニルをさらなる置換基として含んでもよいフェニル；又はポリオキサアルキルであるか、あるいは、

R₃₈ 及び R₃₉ は、

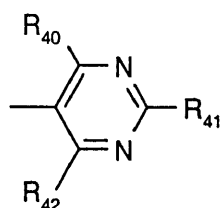
【化 1 7】



であり；

R_{40} 、 R_{41} 及び R_{42} は、互いに独立して、水素、ハロゲン、 $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4 個の O 原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、非置換フェニル、又は $C_1 \sim C_4$ アルコキシ、ハロゲン、フェニルチオ若しくは $C_1 \sim C_4$ アルキルチオで置換されたフェニル、又はビフェニルであり、ここで R_{40} 及び R_{42} は、同時に両方が水素ではなく、基

【化 1 8】



において、基 R_{40} 又は R_{42} の少なくとも一つが、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ、1～4 個の O 原子で中断された $C_2 \sim C_{12}$ アルコキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロペンチルオキシ、フェノキシ又はベンジルオキシであり；

E_1 は、O、S 又は NR_{43} であり；

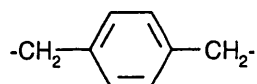
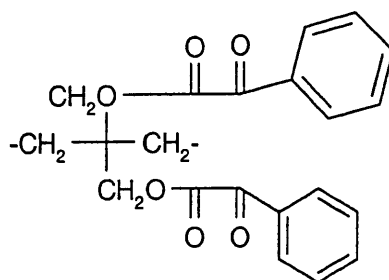
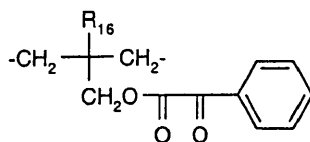
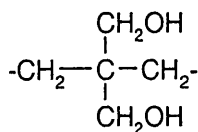
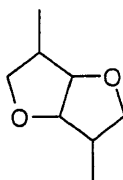
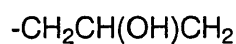
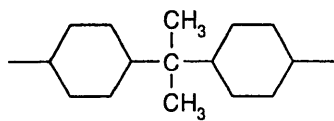
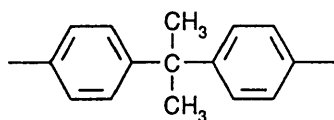
R_{43} は、 $C_1 \sim C_8$ アルキル、フェニル又はシクロヘキシルであり；

R_{44} は、H、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、不連続の O で 1 回以上中断された $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル、ベンジル又はフェニルであり；

R_{45} は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキレン、 $C_4 \sim C_8$ アルケニレン、 $C_4 \sim C_8$ アルキニレン、シクロヘキシレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 若しくは $-NR_{46}-$ で 1 回以上中断された $C_4 \sim C_{40}$ アルキレンであるか、又はフェニレンであり、あるいは

R_{45} は、

【化 1 9】



から選ばれる基であり；

R_{46} は、水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル又はフェニルである]

で示される化合物の少なくとも1種類またはその混合物を含む、請求項7記載の光硬化性組成物。

【請求項9】

200 nmからIR領域の波長範囲内の光による照射によって、エチレン性不飽和二重結合を少なくとも一つ有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させるための光開始剤としての、請求項1記載の式IまたはI'の化合物の使用。

【請求項 10】

エチレン性不飽和二重結合の少なくとも一つを有する、不揮発性のモノマー、オリゴマー又はポリマー性化合物を光重合させる方法であって、請求項 4 記載の組成物を、200 nm から I R 領域、好ましくは 200 ~ 600 nm の範囲の光で照射することを含む方法。

【請求項 11】

着色又は着色されていない表面コーティング、光ファイバーコーティング、印刷インキ、グラスファイバーコーティング、スクリーン印刷インキ、オフセット印刷インキ、フレキソ印刷インキ、粉末コーティング、印刷版、接着剤、歯科材料、光導波管、光学スイッチ、色彩試験システム、複合材料、グラスファイバーケーブルコーティング、スクリーン印刷ステンシル、レジスト材料、カラーフィルターの製造のための；電気及び電子部品の封入のための；磁気記録材料、光造形印刷法による三次元的物体、写真製版、画像記録材料、特にホログラフィー記録のための画像材料の製造のための；脱色材料、特に画像記録材料用脱色材料の製造のための；マイクロカプセルを用いた画像記録材料の製造のための、請求項 6 記載の組成物の使用。

【請求項 12】

少なくとも一つの表面が請求項 4 記載の組成物で被覆されている被覆基板。